



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0903348-3 A2**

(22) Data de Depósito: 10/09/2009
(43) Data da Publicação: 10/05/2011
(RPI 2105)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 23/76
C10G 45/26

(54) Título: **CATALISADOR A BASE DE NÍQUEL
PROMOVIDO POR UM SEGUNDO METAL E
PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR**

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S.A. - Petrobras

(72) Inventor(es): Roberto Carlos Pontes Bittencourt

(57) Resumo: CATALISADOR A BASE DE NÍQUEL PROMOVIDO POR UM SEGUNDO METAL E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR. A presente invenção trata de um catalisador à base de níquel promovido para um segundo elemento metálico, selecionado do grupo constituído de Pt, Pd, Ru, Rh ou mistura destes em teores entre 0,01 % e 1,0%, sobre um suporte com pelo menos 15m²/g, selecionado do grupo que compreende alfa e teta-aluminas, aluminatos de cálcio e de magnésio, hexa-aluminatos, áxidos de zircônio, de lantânio e de cério, ou mistura destes em quaisquer proporções. O segundo elemento metálico é utilizado para favorecer a etapa de redução na presença de vapor de água, sem acarretar redução da atividade ou da resistência à formação de coque. De acordo com a presente invenção, o catalisador é especialmente adequado para uso em unidades industriais de grande capacidade de produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor, sendo colocado na metade superior dos reatores, ou preferencialmente na região de 30% superior dos reatores.

CATALISADOR A BASE DE NÍQUEL PROMOVIDO POR UM SEGUNDO METAL E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito a catalisadores a base de níquel promovidos por um segundo elemento metálico para uso em processo de produção de hidrogênio em larga escala por reforma a vapor. Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a catalisadores para produção de hidrogênio em larga escala, no qual a fase de óxido de níquel
10 é depositada num suporte de elevada área superficial e promovida por pequenos teores de metais nobres para facilitar a redução da fase óxido para a fase ativa de níquel metálico, na presença de vapor de água. A presente invenção trata ainda do uso dos catalisadores assim produzidos no processo de produção de hidrogênio em larga escala pelo
15 processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O hidrogênio é produzido em larga escala na indústria de refino de petróleo, sendo utilizado para a remoção de contaminantes de combustíveis (como por exemplo, gasolina e diesel), especialmente
20 contaminantes compreendendo compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e aromáticos. É também utilizado em larga escala nos processos industriais de produção de amônia, de metanol, e em vários processos de hidrogenação, tais como os utilizados para a produção de solventes, parafinas e fluidos de perfuração.

25 A produção de hidrogênio (ou de gases ricos na mistura hidrogênio e monóxido de carbono – comumente chamada de gás de síntese) pela reação entre hidrocarbonetos e vapor de água, a elevadas temperaturas e pressões, em reatores de leito fixo contendo um catalisador a base de níquel, o qual é depositado em suportes refratários, como alfa-alumina,
30 aluminatos de magnésio ou de cálcio, ou mistura destes, é bem conhecido

e compreende o processo denominado “reforma a vapor”.

Os hidrocarbonetos utilizados industrialmente como matéria prima em unidades de larga capacidade (instalações que produzem pelo menos 100.000 Nm³/dia de hidrogênio) são o gás natural, gases de refinaria, 5 propano, butanos e a nafta.

Tendo o metano como um exemplo, as reações principais que acontecem podem ser representadas pelas equações:



10 que, em conjunto, têm um saldo altamente endotérmico.

O processo de reforma a vapor é usualmente conduzido pela introdução da carga previamente purificada de hidrocarboneto e vapor, em um número variável de reatores. Tais reatores compreendem tubos metálicos, com dimensões típicas de 7 cm a 15 cm de diâmetro externo e 15 altura na faixa de 10 m a 13 m, localizados no interior de um forno de aquecimento, que supre o calor necessário para as reações. O conjunto de reatores e forno é chamado de reformador primário.

A temperatura típica de entrada dos gases a serem processados nos reatores do reformador primário situa-se na faixa de 400°C a 550°C, e 20 a de saída, na faixa de 750°C a 950°C, em pressões típicas de 10 kgf/cm² a 35 kgf/cm². Estas condições severas requerem a utilização de ligas metálicas especiais para a confecção dos tubos. Devido a seu alto preço, os reatores tubulares respondem por uma fração considerável dos custos fixos do processo.

25 Os tubos são projetados tipicamente para exceder a 100.000 horas de operação, desde que se mantenham as condições de temperatura máxima de projeto em suas paredes. No entanto, a vida útil dos tubos fica drasticamente reduzida quando a temperatura da parede dos tubos excede o valor de projeto [Catalytic Steam Reforming – J.R. Rostrup- 30 Nielsen; Spring-Verlag, 1984].

Uma das causas bem conhecidas para o aparecimento de regiões quentes nas paredes dos tubos é a baixa atividade do catalisador. Além da redução da vida útil dos tubos, uma temperatura elevada na parede dos mesmos pode acarretar a redução da capacidade da unidade, ou mesmo a
5 parada da mesma para substituição do catalisador, visando a minimizar os riscos de ruptura dos tubos em operação [Common problems on primary reformers – AIChE Safety 2004].

A atividade dos catalisadores de reforma a vapor pode ser definida por parâmetros conhecidos na indústria, como a temperatura de
10 “approach”, o teor de metano efluente do reformador primário e a temperatura de parede dos tubos do reformador [Catalytic Steam Reforming – J.R. Rostrup-Nielsen; Springer-Verlag, 1984].

Dentre os principais problemas que levam à redução da atividade do catalisador à base de níquel sobre suportes refratários destacam-se a
15 deposição de carbono (coque) [Journal of Catalysis, 33, 184-201, 1974 e Applied Catalysis, 31, 207-220, 1987]; o envenenamento por compostos de enxofre [Catalytic Steam Reforming, J.R. Rostrup-Nielsen; Springer-Verlag, 1984]; a contaminação por cloretos e a desativação por exposição a temperaturas elevadas (sinterização) [Journal of Catalysis, 197, 200-209,
20 2001 e Journal of Catalysis, 223, 432-443, 2004]. Bem menos conhecido na literatura é o efeito negativo sobre a atividade do catalisador provocado por um baixo grau de redução das espécies de óxido de níquel presente no mesmo.

Usualmente os catalisadores utilizados industrialmente no processo
25 de reforma a vapor, são constituídos de espécies de óxido de níquel depositadas num suporte refratário de baixa área superficial, em geral menor do que $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Tais espécies precisam ser reduzidas a níquel metálico para que o catalisador apresente atividade de conversão dos hidrocarbonetos a hidrogênio. Usualmente esta etapa de redução é
30 realizada no próprio reator, utilizando-se agentes redutores selecionados

entre hidrogênio, amônia, metanol e gás natural, em presença de substancial excesso de vapor. Um baixo grau de redução das espécies de óxidos de níquel presentes a níquel metálico compromete a atividade do catalisador. Esta situação é mais crítica no topo dos reatores, onde a

5 temperatura é mais baixa, pois já se sabe que temperaturas baixas dificultam a redução das espécies de óxido de níquel a níquel metálico [Applied Catalysis A: General, 272, 157-166, 2004].

A literatura ensina que certas características do catalisador do tipo níquel suportado influenciam sua taxa de redução, como por exemplo, o

10 teor de níquel presente [Applied Catalysis A: General, 272, 157-166, 2004]; a temperatura utilizada na etapa de calcinação durante o seu processo de fabricação [Chemical Engineering Science, 54, 3609-3618, 1999] e o tipo de suporte refratário utilizado. Uma tendência normalmente encontrada na literatura é atribuir a catalisadores de reforma a vapor que utilizam

15 suportes do tipo aluminato de magnésio ou aluminato de cálcio a capacidade de promoverem a redução das espécies de óxido de níquel a níquel metálico em temperaturas mais elevadas do que aqueles baseados em alfa-alumina.

Embora apresentem uma maior dificuldade para sofrer redução, os

20 catalisadores de reforma a vapor que utilizam suportes com caráter básico, do tipo aluminato de magnésio ou aluminato de cálcio, por exemplo, são recomendados para processamento de cargas que apresentem maior tendência à formação de coque, como é o caso de nafta ou gás natural que contenham hidrocarbonetos com tamanho de cadeia maior do que C4.

25 **TÉCNICA RELACIONADA**

A literatura sugere que seria desejável o uso de suportes de elevada área superficial para o preparo de catalisadores de reforma a vapor, que permitam, teoricamente, a obtenção de um maior grau de dispersão da fase ativa (níquel metálico), com consequente aumento da

30 atividade de reforma a vapor.

Os documentos de patentes **WO 91/13831** e **US 4,880,757** ensinam o preparo de aluminatos de magnésio de elevada área superficial pela adição de promotores, tais como o ZrO_2 , em sua formulação. Na prática, no entanto, observa-se que a atividade dos catalisadores de reforma a vapor à base de níquel sobre suportes de elevada área superficial é abaixo da esperada e mesmo inferior a de catalisadores semelhantes sobre suportes de baixa área superficial.

Os autores da presente invenção ensinaram que este fato decorre da maior dificuldade de reduzir as espécies de óxido de níquel a níquel metálico. Este fenômeno foi verificado especialmente em condições industriais, onde ocorre um grande excesso de vapor durante a etapa de redução, podendo ser explicado devido à maior interação das espécies de óxido de níquel com suportes de elevada área superficial [“Avaliação comparativa entre gama-alumina e alfa-alumina como suporte de catalisadores de reforma a vapor pela técnica de TPR na presença de vapor” – 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007 e “Caracterização por redução a temperatura programada (TPR) de catalisadores de reforma a vapor – aplicação em condições industriais – 15º Congresso Brasileiro de Catálise, 2009]. Claramente, do ponto de vista de aplicação industrial é desejável um método de controle do aumento do grau de redução das espécies de óxido de níquel sobre suportes de elevada área superficial, especialmente os suportes de elevada área superficial do tipo teta-alumina, aluminatos de cálcio, aluminatos de magnésio e misturas.

Um método tecnicamente possível para minimizar os problemas associados com a dificuldade de redução do catalisador em condições industriais do reformador primário, seria a sua pré-redução, ou seja, submeter o catalisador durante a sua fase de produção a procedimentos de redução e a seguir de apassivação para permitir o transporte seguro, sem riscos de inflamabilidade. Com a adoção de procedimentos de pré-redução é possível obter um teor significativo de níquel facilmente

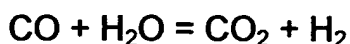
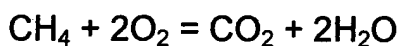
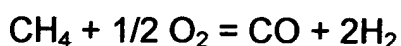
reduzível nas condições industriais praticadas no reformador primário, especialmente na seção de topo dos tubos, onde a temperatura é mais baixa. Entretanto, embora tecnicamente possível, no caso de existirem catalisadores comerciais de reforma a vapor pré-reduzidos, a adoção
5 deste tipo de procedimento implicaria em aumento do investimento fixo para se ter instalações adequadas e que levaria a um acréscimo de custo ao produto final.

Do ponto de vista de preparação dos catalisadores de reforma a vapor, seria altamente desejável a existência de um método prático de
10 controle do grau de redução do níquel que pudesse ser aplicado a diferentes suportes, particularmente suportes com elevada área superficial.

A literatura ensina o uso de um segundo metal na formulação de catalisadores do tipo níquel suportado para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese por processos de oxidação parcial.

15 No documento de patente **US 7,223,354**, por exemplo, reporta-se a invenção de um catalisador para produção de gás de síntese pela oxidação parcial de hidrocarbonetos leves, que utiliza um catalisador a base de níquel em solução sólida com óxido de magnésio promovido por ao menos um promotor escolhido do grupo do Cr, Mn, Mo, W, Sn, Re, Rh,
20 Ru, Ir, La, Ce, Sm, Yb, Lu, Bi, Sb, In e P.

Na patente **US 3,388,074** descreve-se um catalisador promovido por Pt ou Pd para processo de oxidação parcial. O processo de oxidação parcial se caracteriza pela mistura da alimentação de hidrocarboneto, podendo conter vapor, ar, oxigênio ou ar enriquecido com oxigênio. Tendo
25 o metano como referência, as reações principais que ocorrem são exemplificadas abaixo:



30 A invenção acima descrita destina-se à aplicação em processos de

oxidação parcial e não faz uso do segundo elemento metálico para acelerar a redução dos catalisadores.

A literatura ensina ainda o uso de metais do grupo da Pt em formulações de catalisadores de reforma a vapor como metal ativo ou
5 como promotor de atividade.

No documento de patente **EP 1,338,335** descreve-se um catalisador de reforma a vapor consistindo de cobalto ou níquel, em teores entre 0.1% a 20% p/p, um componente selecionado do grupo Pt, Pd, Ru, Rh e Ir, com teores entre 0.1% a 8% p/p, sobre um suporte composto por
10 óxido de alumina e óxido de cério.

No documento de patente **US 4,998,661** descreve-se um catalisador de reforma a vapor contendo pelo menos um óxido de metal selecionado entre óxido de níquel, óxido de cobalto ou óxido de platina sobre suportes compostos por alumina e óxidos selecionados do grupo do
15 Ca, Ba ou Sr.

No documento de patente **US 7,309,480** descreve-se um catalisador de reforma a vapor constituído de pelo menos um metal ativo, selecionado do grupo de Pt, Pd ou Ir sobre um suporte. Todavia, nenhuma menção é feita a respeito do uso de promotores metálicos para o aumento
20 da taxa de redução das espécies de óxido de níquel do catalisador.

A literatura ensina o efeito do uso de promotores metálicos para catalisadores de reforma a vapor do tipo níquel sobre suportes refratários visando à redução do teor de coque.

No documento de patente **US 4,060,498** descreve-se o uso de
25 prata, em teores de pelo menos 2 mg por 100 gramas do catalisador à base de níquel, como promotor para reduzir a formação de coque.

No documento de patente **US 5,599,517** descreve-se o uso de um metal selecionado do grupo consistindo de Ge, Sn, e Pb, com teores entre 1% a 5%; 0,5% a 3,5% e 0,5% a 1% (p/p), respectivamente, em
30 catalisador à base de níquel, como promotor para reduzir a formação de

coque. Em ambas as patentes, o metal é adicionado como promotor para a redução da taxa de formação de coque, trazendo como efeito indesejável a redução da atividade do catalisador. Ambas as patentes fogem do escopo da presente invenção, onde o metal promotor é
5 adicionado com o objetivo de aumentar a taxa de redução das fases de óxido de níquel.

O documento de patente **WO 2007/015620** descreve o uso de um catalisador de reforma a vapor de hidrocarbonetos à base de níquel, impregnado com Ru ou Pt, em teores de 0,001% a 1,0% p/p, capaz de
10 apresentar atividade de reforma a vapor na faixa de temperatura de 380°C a 400°C sem tratamento de pré-redução, isto é, o catalisador pode ser colocado em operação com a mistura de hidrocarboneto e vapor. De acordo com esta invenção, o catalisador para uso em células a combustível em estações de produção de hidrogênio de pequeno porte,
15 que são submetidas a ciclos freqüentes de parada e partida, apresenta a vantagem de dispensar o uso de equipamento auxiliar para o fornecimento de agente redutor, como hidrogênio ou a amônia.

A patente foge do escopo da presente invenção onde o metal promotor é utilizado com o objetivo de aumentar a taxa de redução das
20 fases de óxido de níquel depositadas em suportes de elevada área superficial.

Considerando o elevado preço dos metais nobres como o Ru e a Pt, para que a sua utilização em catalisadores de reforma a vapor tenha sucesso comercial, é preciso reduzir o seu uso somente ao estritamente
25 necessário, especialmente em unidades de grande porte que utilizam volumes elevados de catalisadores. Em unidades de reforma a vapor de grande porte, a necessidade do uso de promotores para aumentar a taxa de redução das fases de óxido de níquel, ocorre somente na região de entrada dos reatores, que é a região de menor temperatura.

30 Deve ser feita ainda, uma distinção do procedimento de redução de

um catalisador de reforma a vapor que utilize gás natural (ou propano ou butano) de um catalisador que utilize nafta como matéria-prima. O conhecimento da prática industrial, e o ensinado pelos fornecedores de catalisadores comerciais, é ser obrigatória a realização de uma etapa de

5 redução, com a adição de um agente redutor – que pode ser o gás natural, o hidrogênio, a amônia ou o metanol – antes da introdução da alimentação de nafta ao reator. Esta etapa de redução é efetuada na presença de grande excesso de vapor, e tem como objetivo evitar que o catalisador seja inutilizado por uma rápida e excessiva formação de coque, que

10 ocorreria pela alimentação direta de vapor e nafta sobre um catalisador não reduzido. Desta forma, unidades industriais de reforma a vapor que utilizam nafta como matéria-prima, possuem equipamentos e condições para a prévia e obrigatória etapa de redução do catalisador.

A literatura ensina ainda que a adição de metais nobres em

15 catalisadores à base de óxido de níquel suportado aumenta a redução das espécies de óxido de níquel para níquel metálico utilizando H_2 seco como agente de redução [“Journal of Catalysis”, 7, 50-56 (1967) e “React. Kinet. Catal. Lett”, vol.67, no 2 (1999)].

A literatura também ensina que a presença de vapor dificulta a

20 redução do óxido de níquel suportado [“Applied Catalysis A: General” 110, 217-237 (1994)) e “Journal of. Chemical. Society., Farady Trans” - 93 (19), 3577-3580 (1997)].

Os autores da presente invenção, surpreendentemente, descobriram que um pequeno teor de metal nobre é capaz de eliminar os

25 efeitos negativos do vapor de água sobre a taxa de redução das espécies de óxido de níquel, particularmente quando utilizando suportes de elevada área superficial.

Assim, apesar de existirem na literatura especializada várias citações e descrições de processos envolvendo o uso de um segundo metal na

30 preparação de catalisadores de reforma a vapor à base de níquel sobre

suportes refratários, estes processos não chegam a caracterizar o uso do segundo metal para acelerar a taxa de redução das espécies de óxido de níquel na presença de vapor de água e com catalisadores preparados com o uso de suportes de elevada área superficial.

5 Existe ainda a necessidade de prover um processo que ensine o uso do catalisador promovido somente em regiões de baixa temperatura dos reatores do processo de reforma a vapor e que possa ser aplicado para uma ampla faixa de matérias-primas alimentadas ao processo e tipos de suportes utilizados para preparo dos catalisadores.

10 A presente invenção objetiva a preparação de catalisadores para reforma a vapor, à base de níquel, utilizando promotores metálicos para aumentar a taxa de redução das espécies de óxido de níquel do catalisador, depositadas em suportes de elevada área superficial e na presença de vapor de água durante a etapa de redução.

15 O catalisador da presente invenção destina-se a aplicação em processos de reforma a vapor em larga escala, e são usados, na seção superior do reator, preferencialmente, a uma profundidade de até 30% a partir do topo do reator do reformador primário.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

20 A presente invenção compreende a preparação de um catalisador à base de níquel sobre suportes refratários de grande área superficial, para aplicação em reforma a vapor, promovido por um segundo metal, selecionado dentre Pt, Pd, Ru, Rh ou mistura destes, em processos de reforma a vapor para produção de hidrogênio em larga escala, utilizando
25 como matéria prima hidrocarbonetos do tipo gás natural, gás de refinaria: propano, butano ou nafta, ou misturas deles. Preferencialmente tal catalisador ficaria localizado na seção superior dos tubos que constituem o reator, isto é, na metade superior, ou mais preferencialmente no terço superior do reator. Esta localização preferencial decorre do fato da
30 ocorrência de elevadas temperaturas (acima de 650°C) na região da

metade inferior do reator facilitar a redução de espécies de óxido de níquel no catalisador, tornando desnecessária a utilização de promotores para acelerar a taxa de redução das espécies de óxido de níquel.

De acordo com a presente invenção o catalisador é constituído de:

- 5 a) um suporte de um óxido inorgânico refratário, com uma área superficial acima de $15\text{m}^2/\text{g}$, preferencialmente acima de $20\text{m}^2/\text{g}$, selecionado do grupo que compreende a alfa ou teta-alumina, aluminato de cálcio, aluminato de magnésio, hexa-aluminatos óxido de lantânio, óxido de cério, óxido de zircônio,
- 10 e misturas destes;
- b) óxido de níquel, presente numa proporção tal que confira à formulação um teor de níquel, calculado como óxido de níquel, na faixa de 10% a 35% em peso, preferencialmente entre 12% e 20% em peso;
- 15 c) um promotor selecionado do grupo de Pt, Pd, Ru ou Rh, ou combinações destes – com teores variando entre 0,01% a 1% (p/p), preferencialmente, entre 0,01% a 0,2% (p/p), calculados com base no teor metálico;
- d) opcionalmente, o catalisador pode conter metais alcalinos,
- 20 preferencialmente K, em teores entre 0,2% a 15% (p/p), preferencialmente teores entre 0,5% a 7% (p/p) expresso como K_2O .

A presente invenção contempla ainda um processo de produção de hidrogênio em larga escala por reforma a vapor, utilizando um catalisador

25 à base de níquel promovido por um segundo elemento metálico, sendo que o referido processo compreende as seguintes etapas:

- preencher parcialmente os reatores tubulares de um reformador primário industrial com um catalisador convencional de reforma a vapor, de tal forma que pelo menos o terço superior dos reatores
- 30 tubulares possa receber o catalisador a base de níquel promovido

por um metal nobre da presente invenção;

- ativar “in situ” na presença de vapor e de um agente redutor as cargas de catalisadores dos referidos reatores tubulares do reformador;
- 5 ▪ introduzir a carga de hidrocarbonetos e vapor nos referidos reatores tubulares ao encerrar a ativação, para dar início à produção de hidrogênio em condições estacionárias.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para que possam ser mais bem compreendidos e avaliados, tanto
10 o catalisador à base de níquel promovido por um segundo elemento metálico para uso em processos de produção de hidrogênio em larga escala, quanto o processo que utiliza o dito catalisador para produzir hidrogênio em larga escala por reforma a vapor de hidrocarbonetos, serão agora descritos em detalhe.

15 A presente invenção, tal como descrita e reivindicada no presente relatório, trata da preparação de um catalisador a base de níquel promovido por um segundo elemento metálico, depositados sobre suportes refratários de um ou mais óxidos inorgânicos de elevada área superficial.

20 O suporte refratário pode pertencer ao grupo das aluminas, especialmente o das “alfa” e “teta-aluminas”, aos aluminatos de cálcio, ou aluminatos magnésio, aos óxidos de zircônio, lantânio ou cério, aos hexa-aluminatos, ou ainda mistura destes, em quaisquer proporções, podendo, adicionalmente, conter metais alcalinos, preferencialmente potássio, em
25 teores entre 0,2% a 15%, preferencialmente entre 0,5% a 6% p/p (expresso como K_2O). A área superficial do suporte refratário tem de ser superior a 15 m²/g, mais preferencialmente tem de estar entre 20 m²/g e 100 m²/g.

30 As partículas do suporte refratário podem estar sob as mais variadas formas, que sejam consideradas adequadas ao uso industrial no

processo de reforma a vapor, as quais são selecionadas dentre as formas esférica, cilíndrica com um furo central (anéis de “Rashing”) e cilíndrica com vários furos, destas, preferencialmente as que possuam 4, 6, 7 ou 10 furos, podendo ainda a superfície dos cilindros ser ondulada. As partículas do suporte estão preferencialmente na faixa de 13 mm a 20 mm de diâmetro e 10 mm a 20 mm de altura, com a menor espessura da parede entre 2 mm a 8 mm, preferencialmente entre 3 mm a 6 mm.

O processo de preparação do catalisador à base de níquel suportado e promovido por um segundo metal segue as seguintes etapas:

- 10 • preparação de uma solução de um sal de níquel, preferencialmente aquosa, selecionada preferencialmente dentre nitrato, acetato, oxalato ou carbonato, podendo conter um ou mais elementos do grupo dos lantanídeos (ou terras raras), preferencialmente o lantânio ou o cério;
- 15 • impregnação do suporte de óxido inorgânico, por meio das técnicas do volume de poros (ponto úmido) ou pelo método de excesso de solução;
- secagem ao ar do material de óxido inorgânico impregnado com solução contendo níquel, em temperaturas de 80°C a 140°C por um período de 1 a 24 horas;
- 20 • calcinação do material de óxido inorgânico impregnado, em temperaturas entre 350°C a 650°C por 1 a 4 horas, preferencialmente em temperaturas entre 400°C a 500°C por 1 a 2 horas;
- 25 • preparação de uma solução, preferencialmente aquosa, de um sal inorgânico de Pt, Pd, Rh, Ru ou mistura destes elementos;
- impregnação do material calcinado (catalisador) com a solução do sal inorgânico (promotor metálico), por meio das técnicas de volume de poros (ponto úmido) ou de excesso de solução;
- 30 • secagem ao ar do material impregnado na etapa anterior em

temperaturas de 80°C a 140°C por 1 a 24 horas;

- calcinação do material seco na etapa anterior, em temperaturas entre 350°C a 650°C por 1 a 4 horas para obtenção do catalisador, preferencialmente temperaturas entre 400°C a 500°C por 1 a 2 horas.

Alternativamente, as etapas de impregnação e de calcinação podem ser repetidas mais de uma vez até que se atinja o teor desejado de NiO no suporte. Os teores desejados de NiO estão entre 10% a 35% (p/p), preferencialmente entre 12% e 20% (p/p).

O catalisador da presente invenção é preparado preferencialmente pelo método de impregnação ao ponto úmido quando a partir do suporte de óxido inorgânico. Neste método, coloca-se em contato o suporte com um volume de solução contendo um sal inorgânico de níquel, podendo conter elementos do grupo dos lantanídeos (ou terra raras), suficiente para preencher completamente os poros do suporte. Preferencialmente, o solvente da solução de impregnação é selecionado entre água, alcoóis, como, por exemplo, metanol ou etanol, ou combinações destes.

Adicionalmente podem-se incluir como aditivos na solução impregnante, compostos para controle do pH, aumento da solubilidade ou para evitar precipitação de fases. Exemplos não limitantes destes compostos são o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de amônio, carbonato de amônia, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), açúcares ou combinações destes compostos.

Alternativamente, o promotor metálico pode ser afixado durante as etapas de incorporação da fase de óxido de níquel.

O catalisador assim preparado necessita ser ativado antes do uso industrial pela redução das fases de óxido de níquel para níquel metálico. A ativação é preferencialmente efetuada "in-situ" na unidade industrial durante o procedimento de aquecimento do reformador, pela passagem de um agente redutor, selecionado entre o gás natural, o hidrogênio, a

amônia ou o metanol, em presença de vapor, em temperaturas que variam entre 400°C a 550°C no topo dos reatores e de 750°C a 850°C na saída dos mesmos. A pressão durante a etapa de ativação pode ser escolhida, entre 1 kgf/cm² até a pressão máxima de projeto da unidade, tipicamente em torno de 40 kgf/cm². A duração da etapa de redução é de 1 a 15 horas, preferencialmente de 2 a 6 horas, sendo o seu término indicado pela temperatura de parede do reator, ou pelo teor de metano no efluente do reator, no caso do uso da mistura de gás natural e vapor na etapa de ativação, de acordo com a prática industrial convencionalmente estabelecida.

A etapa de ativação "in situ" do catalisador é realizada da seguinte forma:

- a) aquecer o reformador contendo o catalisador, com ou sem fluxo de nitrogênio, até temperaturas em torno de 50°C acima do ponto de condensação do vapor na pressão escolhida para se realizar o processo de ativação e a partir deste momento introduzir vapor de água no reator;
- b) iniciar o procedimento de ativação fazendo passar um agente redutor, que pode ser o gás natural, o hidrogênio, a amônia ou o metanol, junto com o vapor d'água, pelos reatores tubulares, enquanto se procede ao aquecimento do reformador primário, de modo que no topo dos reatores tubulares as temperaturas de gás de processo fiquem entre 400°C e 550°C e as temperaturas de saída entre 750°C a 850°C, sob pressões que variem desde 1 kgf/cm² até a pressão máxima de projeto da unidade, tipicamente de no máximo 40 kgf/cm²;
- c) manter a operação por um período de 1 a 15 horas, preferencialmente de 2 a 6 horas, ou até que se constate que o teor de metano nos gases efluentes do reator se estabilizaram num patamar mínimo, indicativo do encerramento do processo de

ativação;

- 5 d) introduzir a alimentação de hidrocarboneto e ajustar as condições operacionais (relação vapor/carga; relação hidrogênio de reciclo/carga; temperatura de entrada e saída do reformador e pressão) de forma a iniciar o processo de produção de hidrogênio.

10 Os catalisadores assim preparados podem ser utilizados na produção de hidrogênio em larga escala por processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos, em pressões que variam de 1 kgf/cm a 50 kgf/cm a temperaturas de 400°C a 850°C, processos estes caracterizados pela presença de uma etapa de reação de hidrocarboneto e vapor para produção de uma mistura de gás de síntese (CO; CO₂, H₂ e metano).

Os hidrocarbonetos adequados para esta finalidade são o gás natural, gás de refinaria; gás liquefeito de petróleo (GLP), propano, butano ou nafta, ou mistura destes.

- 15 Tipicamente as condições estacionárias operacionais do período de produção de hidrogênio em larga escala compreendem:

- a) temperatura de entrada dos reatores tubulares medidas no gás de processo do reformador primário entre 400°C e 600°C ;
- 20 b) temperatura de saída dos reatores tubulares medidas no gás de processo do reformador primário entre 700°C e 900°C, preferencialmente entre 750°C a 850°C ;
- c) pressão de saída dos reatores tubulares do reformador primário entre 1 kgf/cm² a 50 kgf/cm², preferencialmente entre 10 kgf/cm² a 30 kgf/cm² ;
- 25 d) relação vapor/carbono (mol/mol) entre 2,0 a 5,0 preferencialmente, entre 2,5 a 3,5 , quando utiliza a carga de hidrocarboneto constituída de gás natural, propano, butano e GLP;
- e) relação vapor/carbono (mol/mol) entre 2,5 a 6,0 preferencialmente, entre 2,6 a 4,0 quando utiliza a carga de hidrocarboneto contendo
- 30 nafta.

EXEMPLOS

Os exemplos apresentados a seguir têm por objetivo ilustrar algumas formas de concretização do invento, assim como comprovar a viabilidade prática de sua aplicação, não constituindo qualquer forma de
5 limitação da invenção.

Exemplo 1

Este exemplo comparativo ilustra o preparo de catalisadores de reforma a vapor pelo método da presente invenção, mas utilizando alfa-alumina de baixa área superficial como suporte e contendo 0.01% ou 0.1%
10 de Pt.

Trezentos gramas de alfa-alumina comercial (ALCOA A2G®), com área superficial de 1,6 m²/g, foram impregnadas à temperatura ambiente, pelo método do ponto úmido com 82 mL de uma solução aquosa contendo 62,3 g de nitrato de níquel hexa-hidratado [Ni(NO₃)₂.6H₂O]. O material foi
15 seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C por 4 horas para se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p. O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários
20 para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada à temperatura de 600°C.

A fase de Pt foi introduzida no material calcinado, conforme descrito acima, para se obter dois diferentes catalisadores, a saber:

1º) 100g do catalisador acima obtido foram impregnados à
25 temperatura ambiente pelo método do ponto úmido com uma solução aquosa contendo 0.03g de ácido hexacloroplatinico [H₂PtCl₆. 6 H₂O]. O material foi seco a temperaturas entre 95°C e 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar a 450°C por 4 horas para se obter um catalisador contendo 0.01%
30 de Pt (amostra A – 0.01Pt/15NiO/alfa-alumina).

2º) O procedimento anterior foi repetido utilizando-se 0.27g de ácido hexacloplatinico $[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O]$ obtendo-se um catalisador final contendo 0.1% de Pt (amostra B – 0.1Pt15NiO/alfa-alumina).

Exemplo 2

5 Este exemplo ilustra o preparo comparativo pela técnica convencional de um catalisador de reforma a vapor utilizando alfa-alumina de baixa área superficial como suporte e sem a promoção por um segundo elemento metálico.

10 O catalisador foi preparado repetindo-se os procedimentos descritos no Exemplo 1, sem a etapa de introdução da fase de Pt, para se obter um catalisador contendo 15% de NiO em alfa-alumina (amostra C – 15NiO/alfa-alumina). A área superficial final do catalisador foi de $1,1m^2/g$, determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio.

Exemplo 3

15 Este exemplo ilustra o preparo de catalisadores de reforma de acordo com a presente invenção utilizando aluminato de cálcio como suporte e contendo 0,01% ou 0,1% de Pt.

20 Utilizou-se o mesmo procedimento descrito no Exemplo 1 para obtenção de um material contendo 15% de NiO sobre um cimento refratário à base de aluminato de cálcio comercial (SECAR 80®). A fase de Pt foi introduzida no material calcinado para obter os teores de 0,01% p/p de Pt (amostra D – 0,01Pt/15NiO/aluminato de cálcio) e de 0,1% p/p de Pt (amostra E – 0,1Pt/15NiO/aluminato de cálcio) de maneira idêntica ao Exemplo 1. A área superficial final do catalisador foi de $16m^2/g$,
25 determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio.

Exemplo 4

Este exemplo ilustra o preparo comparativo de um catalisador de reforma a vapor utilizando aluminato de cálcio como suporte.

30 O catalisador foi preparado repetindo-se os procedimentos descritos no Exemplo 3, sem a etapa de introdução da fase de Pt, para se

obter um catalisador contendo 15% p/p de NiO em aluminato de cálcio (amostra F – 15NiO/aluminato de cálcio). A área superficial final foi de 15m²/g, determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio.

Exemplo 5

5 Este exemplo ilustra o preparo de um material do tipo aluminato de magnésio de alta área superficial para uso como suporte de catalisadores de reforma a vapor. 400g de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O] foram dissolvidos em água desmineralizada até se obter 1050 mL de solução. 129g de nitrato de magnésio [Mg(NO₃)₂.6H₂O] foram dissolvidos em água desmineralizada até um volume da solução de 500 mL.

10 As soluções acima foram misturadas; e a seguir lentamente adicionada sobre uma solução contendo 14,5% (p/p) de hidróxido de amônio sob agitação e à temperatura ambiente para se obter um precipitado. O pH final da solução após precipitação ficou entre 10 e 11. A
15 suspensão foi mantida sob agitação por 1 hora e a seguir deixada em repouso por 12 horas. Depois disto o material foi filtrado, deixada secar a temperaturas de 100°C a 110°C por uma noite e a seguir calcinado a 1100°C por 4 horas.

20 O material calcinado, quando analisado pela técnica de difração de raios X (DRX) apresentou uma estrutura cristalina correspondente ao aluminato de magnésio (MgAl₂O₄) e uma área superficial de 32 m²/g, determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio.

Exemplo 6

25 Este exemplo ilustra o preparo de catalisadores de reforma de acordo com a presente invenção, na sua forma preferencial, utilizando aluminato de magnésio de alta área superficial como suporte e contendo 0,01% ou 0,1% p/p de Pt.

30 Utilizou-se o mesmo procedimento descrito no Exemplo 2 para obtenção de um material contendo 15% de NiO, sobre o aluminato de magnésio obtido no Exemplo 5. A fase de Pt foi introduzida no material

calcinado de maneira idêntica ao Exemplo 1, obtendo-se os dois seguintes catalisadores: contendo 0,01% (p/p) de Pt (amostra G – 0,01Pt/15NiO/aluminato de magnésio) e contendo 0,1% (p/p) de Pt (amostra H – 0,1Pt/15NiO/aluminato de magnésio). A área superficial final
5 foi de 33 m²/g, determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio.

Exemplo 7

Este exemplo ilustra o preparo comparativo de um catalisador de reforma a vapor utilizando aluminato de magnésio como suporte.

O catalisador foi preparado repetindo-se os procedimentos
10 descritos no Exemplo 6, sem a etapa de introdução da fase de Pt, para se obter um catalisador contendo 15% de NiO em aluminato de magnésio (amostra I – 15NiO/aluminato de magnésio). A área superficial final foi de 27 m²/g, determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio.

Exemplo 8

15 Este exemplo ilustra o preparo de um material do tipo teta-alumina de alta área superficial para uso como suporte de catalisadores de reforma a vapor. 300g de hidróxido de alumínio Pural SB[®] (comercializado pela empresa SASOL) foram calcinadas ao ar à temperatura de 1050°C por duas horas. O material calcinado, quando analisado pela técnica de
20 difração de raios X (DRX) apresentou uma estrutura cristalina mostrando a fase teta-alumina como majoritária, uma área superficial de 20 m²/g e um volume de poros de 0,66 mL/g.

Exemplo 9

Este exemplo ilustra o preparo de catalisadores de reforma de
25 acordo com a presente invenção, na sua forma preferencial, utilizando teta-alumina de alta área superficial como suporte e contendo 0,01% ou 0,1% de Pt.

Utilizou-se o mesmo procedimento descrito no Exemplo 1 para obtenção de um material contendo 15% de NiO sobre o aluminato de
30 magnésio obtido no Exemplo 8, porém, devido ao elevado volume de

poros, foram necessárias realizar apenas duas etapas sequenciais de impregnação/secagem/calцинаção. A fase de Pt foi introduzida no material calcinado de maneira idêntica ao Exemplo 1, obtendo-se catalisadores contendo os teores de 0,01% (p/p) de Pt (amostra J – 0,01Pt/15NiO/teta-
alumina) e 0,1% (p/p) de Pt (amostra K – 0,1Pt/15NiO/teta-alumina).

Exemplo 10

Este exemplo ilustra o preparo comparativo de um catalisador de reforma a vapor utilizando teta-alumina como suporte.

O catalisador foi preparado repetindo-se os procedimentos descritos no Exemplo 9, sem a etapa de introdução da fase de Pt, para se obter um catalisador contendo 15% de NiO em teta-alumina (amostra L – 15NiO/teta-alumina).

Exemplo 11

Este exemplo ilustra que o catalisador da presente invenção é particularmente adequado para o uso industrial podendo ser ativado nas condições operacionais que ocorrem na seção de topo do reator do reformador, ou seja, em temperaturas abaixo de 600°C e na presença de vapor de água.

Os catalisadores foram testados em equipamento comercial (AutoChem II, Micromeritics) pela técnica de temperatura programada de redução (TPR).

Os testes foram realizados utilizando 200 mg de catalisador moído na faixa menor do que 170 mesh. Uma vazão de 40 mL/min de mistura contendo 10% H₂/argônio foi passada sobre o catalisador, numa programação de temperatura variando de 100°C até 1000°C, na taxa de 10°C/min. O consumo de hidrogênio foi monitorado por detector de condutividade térmica e por espectrometria de massa.

Numa variação da técnica acima ensinada na literatura, e com o objetivo de simular as condições utilizadas industrialmente, o equipamento comercial AutoChem II foi modificado para permitir alimentar

conjuntamente gás de redução e vapor de água, através da passagem da vazão de gás redutor (10% H²/argônio) por meio de um saturador com água mantido na temperatura de 50°C, correspondendo a uma relação vapor/hidrogênio de 0,14 mol/mol.

TABELA 1				
AMOSTRA	H₂ seco		H₂/vapor	
	T. máx	% redução	T. máx	% redução
0,01 Pt/15 NiO/alfa-alumina – A	391,1	98,2	448,2	97,8
0,1Pt/15NiO/alfa-alumina – B	382,1	97,8	436,4	98,8
15NiO/alfa-alumina – C	406,3	97,0	539,7	84,7
0,01Pt/15NiO/aluminato de cálcio – D	702,1	35,8	748,1	18,1
0,1Pt/15NiO/aluminato de cálcio – E	672,5	47,6	687,7	18,5
15NiO/aluminato de cálcio – F	690,1	48,5	739,2	15,8
0,01Pt/15NiO/aluminato de Mg – G	489,8	72,9	580,6	56,9
0,1Pt/15NiO/aluminato de Mg – H	489,8	84,6	443,2	80,6
15NiO/aluminato de Mg – I	692,6	15,4	827,2	0,0

5 Os resultados foram expressos na Tabela 1 como a temperatura em que ocorre o máximo da taxa de redução (T_{max}) e a percentagem das espécies de níquel que se reduzem abaixo de 600°C (% de redução), na ausência e na presença de vapor.

10 Os resultados ainda mostram que a introdução do segundo elemento metálico tem a capacidade de diminuir a temperatura máxima onde ocorre redução das espécies de óxido de níquel sobre o suporte de baixa área superficial alfa-alumina (amostras A, B e C). No entanto, considerando que estes materiais se reduzem a baixa temperatura, compatíveis com as temperaturas praticadas no topo do reformador
15 industrial, tal uso não é preferencial.

Exemplo 12

Este exemplo ilustra que o catalisador da presente invenção apresenta uma atividade superior àqueles baseados na arte prévia, na

região de temperatura adequada para uso no topo dos tubos do reator de um reformador industrial.

Os catalisadores foram testados em equipamento comercial AutoChem II (Micromeritics). Os testes foram realizados utilizando-se 200 mg de catalisador moído na faixa menor do que 170 mesh. Inicialmente foi realizada uma etapa de ativação (redução) à temperatura de 650°C, à pressão atmosférica, durante duas horas, pela passagem de 40 mL/min de mistura contendo 10% de H₂/argônio saturada com vapor de água a 50°C sobre o catalisador. A temperatura de redução de 650°C foi utilizada por ser uma temperatura típica esperada para a região correspondente a até 50%, contada a partir do topo dos tubos de um reformador industrial. O consumo de hidrogênio foi monitorado por condutividade térmica.

Após a ativação procedeu-se à reação de reforma a vapor do metano, fazendo-se passar uma corrente de metano (99,99%) saturada em vapor de água a 90°C, o que corresponde a uma relação vapor/carbono de 2,3 mol/mol, nas temperaturas de reação de 500°C; 550°C e 600°C, respectivamente. Os gases efluentes do reator foram analisados por espectrometria de massa e a atividade mensurada pelo grau de conversão do metano.

A Tabela 2 apresenta resultados da atividade catalítica, mensurada pelo grau de conversão do reagente nas diversas temperaturas.

TABELA 2			
AMOSTRA	500°C	550°C	600°C
0,1Pt/15NiO/alfa-alumina – B	24	32	36
15NiO/alfa-alumina – C	16	20	30
0,1Pt/15iO/aluminato de Ca – E	5	15	20
15NiO/aluminato de cálcio – F	4	11	15
0,1Pt/15NiO/aluminato de Mg – H	15	35	40
15NiO/aluminato de Mg – I	1	6	9
0.1Pt/15NiO/teta-alumina – K	14	20	42
15NiO/teta-alumina – L	8	15	21

Exemplo 13

Este exemplo ilustra que o catalisador da presente invenção apresenta uma resistência a formação de coque igual ou superior aos baseados na arte prévia; particularmente o uso da Pt acarreta uma
 5 redução nas taxas de formação de coque.

Os catalisadores foram testados em equipamento de termogravimetria comercial (TGA Mettler Toledo) TGA/SDTA851E. Os testes foram realizados utilizando-se 25 mg de catalisador moído na faixa menor do que 170 mesh. Inicialmente foi realizada uma etapa de redução
 10 pela passagem de 40 mL/min de mistura contendo 10% de hidrogênio/argônio saturada com vapor de água a 15°C e 40 mL/min de nitrogênio (gás de proteção), com programação de temperatura variando de 100°C até 600°C na taxa de 10°C/min. A temperatura de 600°C foi mantida por duas horas para término da etapa de redução. A seguir
 15 procedeu-se a uma etapa de coqueamento, também a 600°C, pela passagem de uma corrente constituída de 5% de etano; 20% de hidrogênio em balanço de nitrogênio saturada com vapor de água a 15°C, correspondendo a uma relação vapor/carbono de 0,17 mol/mol.

A resistência ao coqueamento, apresentada na Tabela 3 foi
 20 mensurada pela taxa inicial de formação de coque.

<u>TABELA 3</u>	
AMOSTRA	Taxa de coqueamento (mg coque/mg cat.)/min
0,1Pt/15NiO/alfa-alumina – B	0,0041
15NiO/alfa-alumina – C	0,0050
0,01Pt/15NiO/aluminato de Ca – D	0,0038
15NiO/aluminato de Ca – F	0,0043
0,01Pt/15NiO/aluminato de Mg – G	0,0046
0,1Pt/15NiO/aluminato de Mg – H	0,0042
15NiO/aluminato de Mg – I	0,0050

Os resultados mostrados claramente demonstram que a presente invenção atinge com as vantagens os objetivos desejados e elencados anteriormente.

- 5 Deve ficar claro, entretanto, que tais exemplos possuem caráter meramente ilustrativo, sem constituírem uma limitação ao conceito inventivo aqui descrito. Aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis à matéria em questão, sem, contudo se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1- CATALISADOR A BASE DE NÍQUEL PROMOVIDO POR UM SEGUNDO METAL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR, caracterizado por

5 compreender uma composição catalítica com os seguintes componentes:

a) um suporte de um óxido inorgânico refratário, com uma área superficial acima de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferencialmente acima de $20 \text{ m}^2/\text{g}$;

10 b) óxido de níquel, presente numa proporção tal que confira à formulação um teor de níquel, calculado como óxido de níquel, na faixa de 10% a 35% em peso, preferencialmente entre 12% e 20% em peso;

15 c) um metal nobre promotor, selecionado de um grupo que compreende Pt, Pd, Ru e Rh, e por combinações dos mesmos em quaisquer proporções, preferencialmente a Pt, presente numa concentração na faixa de 0,01% a 1%, preferencialmente entre 0,01% a 0,2% em peso, calculado como elemento metálico;

20 d) opcionalmente, um metal alcalino, preferencialmente, o potássio presente numa concentração na faixa de 0,2% a 15%, preferencialmente entre 1% a 7% em peso, calculado como K_2O .

2- CATALISADOR A BASE DE NÍQUEL PROMOVIDO POR UM SEGUNDO METAL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o suporte de óxido inorgânico

25 refratário poder ser selecionado de um grupo que compreende a alumina, os aluminatos de cálcio e magnésio, os óxidos de zircônio, lantânio e cério, os hexa-aluminatos, e misturas dos mesmos em quaisquer proporções

3- PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR, caracterizado por compreender

30

as seguintes etapas:

- 5 a) proceder ao enchimento parcial dos reatores tubulares do reformador primário industrial com um catalisador convencional de reforma a vapor, de tal forma que a metade superior, ou, preferencialmente, o terço superior dos reatores tubulares possa receber um catalisador à base de níquel promovido por um metal nobre obtido conforme a composição descrita na reivindicação 1;
- 10 b) ativar “in situ” as cargas de catalisadores dos reatores tubulares do reformador na presença de vapor de água e de um agente redutor selecionado dentre hidrogênio, gás natural, amônia e metanol;
- c) introduzir a carga de hidrocarbonetos e vapor nos reatores tubulares ao encerrar a ativação, para dar início à produção de hidrogênio em condições estacionárias.
- 15 **4- PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR**, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por a carga de hidrocarbonetos poder ser selecionada de um grupo que compreende gás natural, gás de refinaria, gás liquefeito de petróleo, propano, butano, nafta, e mistura dos mesmos em
- 20 qualquer proporção.
- 5- PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR**, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por as condições estacionárias operacionais do período de produção compreenderem:
- 25 a) temperatura de entrada do gás de processo nos reatores tubulares do reformador primário entre 400°C e 600°C;
- b) temperatura de saída dos gases de processo dos reatores tubulares do reformador primário entre 700°C e 900°C;
- c) pressão de saída dos reatores tubulares do reformador primário
- 30 entre 1 a 50 kgf/cm², preferencialmente entre 10 a 30 kgf/cm²;

- d)** relação vapor/carbono (mol/mol) na entrada dos reatores tubulares do reformador entre 2,0 a 5,0 preferencialmente, entre 2,5 a 3,5 , quando utiliza a carga de hidrocarboneto constituída de gás natural, propano, butano e GLP;
- 5 **e)** relação vapor/carbono (mol/mol) entre 2,5 a 6,0 preferencialmente, entre 2,6 a 4,0 quando utiliza a carga de hidrocarboneto contendo nafta.

RESUMO**CATALISADOR A BASE DE NÍQUEL PROMOVIDO POR UM
SEGUNDO METAL E PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
EM LARGA ESCALA POR REFORMA A VAPOR**

5 A presente invenção trata de um catalisador à base de níquel promovido para um segundo elemento metálico, selecionado do grupo constituído de Pt, Pd, Ru, Rh ou mistura destes em teores entre 0,01% e 1,0%, sobre um suporte com pelo menos 15m²/g, selecionado do grupo que compreende alfa e teta-aluminas, aluminatos de cálcio e de magnésio, 10 hexa-aluminatos, óxidos de zircônio, de lantânio e de cério, ou mistura destes em quaisquer proporções. O segundo elemento metálico é utilizado para favorecer a etapa de redução na presença de vapor de água, sem acarretar redução da atividade ou da resistência à formação de coque. De acordo com a presente invenção, o catalisador é especialmente adequado 15 para uso em unidades industriais de grande capacidade de produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor, sendo colocado na metade superior dos reatores, ou preferencialmente na região de 30% superior dos reatores.